ÜBER DIE
EINWIRKUNG VON SCHWEFELAMMONIUM
AUF
AROMATISCHE CARBONYLVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 16. V. 1907

VON

ANTON FLUCKE

AUS

AIBLING.

AGAD. LIBRAT. KRK

WÜRZBURG
BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS
1907.

Referent: **Prof. Dr. Tafel.**

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0113

Die nachstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der kgl. Universität Würzburg vom Juni 1905 bis Januar 1907 auf Veranlassung des

Herrn Prof. Dr. W. Manchot.

ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die bei der Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die Kenntnis der aromatischen Schwefel-Verbindungen wies noch bis vor wenigen Jahren verhältnismässig grosse Lücken auf. Die Ausfüllung derselben hat in neuerer Zeit ein höheres Interesse gewonnen, seitdem schwefelhaltige Farbstoffe eine grosse praktische und theoretische Bedeutung erlangt haben.

Während in der Fettreihe Sulfide, Merkaptane und Sulfine schon lange bekannt waren, wurden die aromatischen Sulfine erst kürzlich von Kehrmann und Duttenhöfer[1]) aus aromatischen Sulfiden dargestellt, zu dem Zwecke, die von ersterem behauptete Sulfoniumformel der Thionine zu begründen.

Disulfide wurden früher in der aromatischen Reihe meist aus den fettaromatischen Halogenverbindungen durch Behandlung derselben mit Kaliumsulfhydrat und Oxydation der gebildeten Merkaptane dargestellt.

Dagegen haben Manchot und Krische[2]) gezeigt, dass man aus den leicht zugänglichen aromatischen Ketonen durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium bequem die entsprechenden Di-

[1]) Ber. 38, 4197. 39, 3559.
[2]) Ann. 337, 140.

sulfide darstellen kann. Die beiden Autoren machten dabei die eigentümliche Beobachtung, dass diese Verbindungen sich auch bei Luftabschluss aus dem Reaktionsgemisch in kristallisiertem Zustande direkt ausscheiden, eine Beobachtung, die sie veranlasste im Zusammenhang mit den Eigenschaften des aus dem Acetophenon entstehenden Schwefelkörpers, diesen Verbindungen eine pinakonartige Struktur zuzuschreiben, insbesondere, weil sich eine glatte Reduktion dieser Disulfide zu den zugehörigen monomolekularen Merkaptanen zunächst nicht durchführen lassen wollte, während doch andererseits die Bildung dieser Disulfide aus primär entstandenen Merkaptanen bei völligem Luftabschluss unmöglich erscheint.

Es hat nun Kränzlein in seiner Dissertation[1]) den Versuch gemacht eine solche direkte Bildung der Disulfide, ohne dass dabei die Oxydationswirkung der Luft eine Rolle spielt, theoretisch abzuleiten, andererseits gelang es ihm durch Anwendung von Natriumamalgam an Stelle des früher fast durchweg als Reduktionsmittel verwendeten Zinkstaubes und Säure, in einer Anzahl von Fällen, wo die Reaktion früher nur zur Zersetzung und Schwefelwasserstoffabspaltung geführt hatte, die Entstehung von Merkaptanen nachzuweisen, wodurch die Disulfidformel für diese Substanzen sicher gestellt ist.

Ferner haben Manchot und Zahn[2]) aus aromatischen Aldehyden mit Hilfe desselben Verfahrens eine grössere Anzahl von Disulfiden dargestellt, welche bei der Entschwefelung sonst nur schwierig zugängliche Substitutionsprodukte des Dibenzils lieferten.

---

[1]) Würzburg 1907.
[2]) Ann. 345, 150.

Es ergibt sich nun im Zusammenhang mit diesen früheren Arbeiten die Frage, wie die vorhin erwähnte Bildung von Disulfiden beeinflusst wird durch den Charakter der beiden Radikale, mit welchen die Karbonylgruppe verbunden ist. Benzophenon, bei welchem das Karbonyl von zwei Phenylen umgeben ist, reagiert glatt, ebenso noch Dibenzylketon, je länger aber die zwischen den beiden Benzolkernen befindliche Kette wird, desto grösser wird auch die Schwierigkeit einen glatten Reaktionsverlauf zu erzielen.

Im Gegensatz zu der Reaktionsfähigkeit des Benzophenons steht das Verhalten des Acetophenons, aus welchem das normale Disulfid nicht leicht erhalten werden kann, da sich dabei verschiedene, bisher schwierig zu charakterisierende Nebenprodukte bilden, insbesondere der schon oben erwähnte mit dem normalen Disulfid isomere Thiokörper. Das Eintreten eines aliphatischen Restes macht also die Reaktion sofort schwierig und kompliziert. So sind die vorhandenen Angaben über das Verhalten der aliphatischen Verbindungen gegen Schwefelammonium ungenau, da die meisten dieser Körper komplizierte Substanzen liefern.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Manchot habe ich mich damit beschäftigt, das Verhalten des mit verschiedenen Radikalen verbundenen Karbonyles an zahlreichen Gruppen von Substanzen zu untersuchen. Einige Versuche stellte ich mit aliphatischen Aldehyden an, nämlich Önanthol und Citral, um zu erkennen, ob die verhältnismässig lange Kette, die diese Substanzen enthalten etwa einen ebenso günstigen Einfluss haben könnte, wie die aromatischen Kerne. Es hat sich aber gezeigt, dass dabei nur merkaptanartig riechende Flüssigkeiten entstehen, die

weder kristallisieren, noch sich unzersetzt destillieren lassen. Es war deshalb eine Reindarstellung dieser Verbindungen nicht möglich und lieferte die Analyse der bei verschiedenen Ansätzen gewonnenen Öle abweichende Resultate. Durch Oxydation liess sich kein kristallisiertes Disulfid gewinnen.

Auch die Darstellung der Silbersalze führte wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht zum Ziele. Jedenfalls liegen hochmolekulare Kondensationsprodukte vor, da ja die aliphatischen Aldehyde grosse Neigung besitzen, sich bei der Einwirkung von Alkalien zu polymerisieren.

Dagegen lieferten von den aromatischen Aldehyden Paraoxybenzaldehyd, sowie sein Dibromsubstitutionsprodukt und die Benzoylverbindung gut kristallisierende Disulfide.

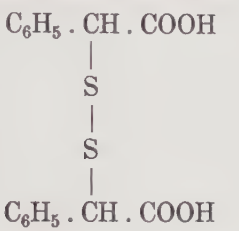
Ferner habe ich mich näher damit beschäftigt, wie die Reaktion verläuft, wenn das Karbonyl einerseits mit einem aromatischen Reste, andererseits mit einer direkt oder durch Vermittlung einer Kohlenstoffkette gebundenen Karboxylgruppe verknüpft ist. Unter diesem Gesichtspunkt habe ich Versuche mit α-, β- und γ-Phenylparaffinketonsäuren angestellt.

Benzoylameisensäure liefert bei der Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium einen bimolekularen Thiokörper von der Formel $C_{16}H_{22}S_2O_4$ der in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit der von Ulpiani und Ciancarelli[1]) dargestellten Dithiodiphenylessigsäure übereinstimmt.

Diese Verbindung erhielten die genannten Autoren auf folgendem Wege: Benzoylameisensäure liefert bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in wässe-

[1]) Chem. Centr. 1903 II, 1273.

riger Lösung Trithiodiphenylessigsäure, die beim Behandeln mit Natronlauge unter Bildung von Thiophenylessigsäure zerfällt; letztere Verbindung gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Dithiodiphenylessigsäure. Diese Bildungsweise ist ein Hinweis darauf, dass das erhaltene bimolekulare Produkt ein Disulfid ist und ihm folgende Struktur zukommt:



Die direkte Reduktion verlief insofern unklar, als dabei Zersetzung unter Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat.

Neben dem Disulfid entsteht aus Benzoylameisensäure, noch eine ölige, nicht kristalisierende, schwefelhaltige Säure, die nach ihrem Verhalten gegen Kupfer und Bleisalze zu urteilen, die oben erwähnte Thiophenylessigsäure darstellt.

Die am leichtesten zugängliche aromatische β-Ketonsäure die Benzoylessigsäure ist ziemlich unbeständig und zersetzt sich bei der Einwirkung von Schwefelammonium; ein Thiokörper konnte nicht erhalten werden. Ebensowenig führten Versuche mit Phenacetylmalonsäureester, Diacetbernsteinsäureester, Diphenylacetessigester und anderen Ketonsäureestern zu einem Resultate. Der Grund hiefür liegt in der grossen Zersetzlichkeit der β-Ketonsäuren. Am glattesten reagiert die γ-Ketonsäure, die Benzoylpropionsäure, die nur ein bimolekulares Produkt liefert. Auch hier verläuft die Reduktion nicht glatt, da aber die nicht

reduzierte Substanz kein gelbes Silber, Blei oder Kupfersalz liefert, sondern ein rein grünes Kupfersalz eine weisse Blei- und Silberverbindung, so muss ihr ebenfalls die Disulfidformel zukommen, wofür auch die Analyse des Bleisalzes und die Bildungsweise, die sie mit der Dithiodiphenylessigsäure gemeinsam hat, spricht.

Die Entschwefelung dieser Dithiodiphenylbuttersäure sollte bei normalem Verlaufe zu einer 3,4 Diphenylkorksäure führen. Es zeigte sich jedoch, dass dabei Spaltung des Moleküls an der Stelle, wo sich der Schwefel befindet, eintrat und fast ausschliesslich Phenylbutyrolakton entsteht. Dass Laktonbildung in diesem Falle stattfindet, kann nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass gerade γ substituierte Säuren sehr dazu geneigt sind. Doch konnte auch die Bildung einer geringen Menge eines hochschmelzenden Körpers (Schmelzpunkt 210°) von schwachsauren Eigenschaften beobachtet werden, der jedenfalls das Anhydrid der Diphenylkorksäure darstellt. Ebenso führte die Entschwefelung der vorher beschriebenen Dithiodiphenylessigsäure nicht zu den erwarteten Verbindungen, da ebenfalls Zersetzung eintrat unter Bildung mehrerer, nicht isolierbarer schwefelfreier Produkte.

Hatten die Ketonsäuren mit Schwefelammonium reagiert, so erschien es von Interesse zu sein, auch die den aromatischen Ketonsäuren entsprechenden Nitrile einer Behandlung mit Schwefelammonium zu unterwerfen, besonders da noch keine Angaben über das Verhalten derselben gegenüber diesem Reagens vorliegen.

Zwar hat schon Bernthsen[1]) auf Säurecyanide in schwach alkalischer Lösung Schwefelwasserstoff

[1]) Ann. 184, 290; 192, 46.

einwirken lassen und dabei Thioamide erhalten, doch war bei den Ketonsäurenitrilen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch die Ketogruppe reagierte. Es wurde als relativ beständigste und am leichtesten zugängliche Verbindung Benzoylcyanid gewählt. Dabei zeigte sich, dass neben sehr wenig Thiokörper hauptsächlich Benzoesäureäthylester entsteht und diese Nebenreaktion liess sich auch durch mannigfaltige Abänderung der Reaktionsbedingungen nicht vermeiden.

Wie die Nitrile der Ketonsäuren überhaupt, so ist auch Benzoylcyanid gegen Alkalien empfindlich und wird dadurch in Benzoesäure und Cyanwasserstoff gespalten. Auch Wasser allein hat eine ähnliche Wirkung. Ebenso verhält sich Alkohol. Denn löst man Benzoyl-Cyanid in Alkohol, so geht es schon nach 12 Stunden quantitativ in Benzoesäureäthylester und Blausäure über, ein Verhalten, das an analogen Verbindungen noch nicht beobachtet wurde. Es zeigt sich hier, wie in vielen Fällen, die Ähnlichkeit der Cyangruppe mit den Halogenen und die Zersetzung des Cyanids entspricht der des Benzoylchlorids durch Alkohol.

Bei der Einwirkung des alkoholischen Schwefelammoniums verläuft die Spaltung des Nitrils rascher als die Bildung des Thiokörpers stattfindet, so dass eine nennenswerte Menge desselben nicht entstehen kann.

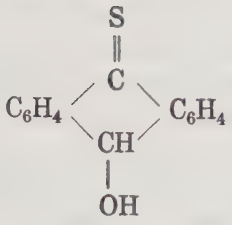
Zum Vergleich damit habe ich solche Carbonsäuren näher untersucht, bei welchen die Verknüpfung von Karbonyl mit Karboxyl durch einen Benzolkern bewirkt wird. Von diesen Benzophenonkarbonsäuren sind diejenigen, die das Karboxyl in der Orthostellung enthalten, sowie ihre parasubstituierten Homologen mittelst der Friedel'- und Kraft'schen Reaktion leicht

zugänglich, die in diesem Falle in der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Äthern, tertiären Aminen etc. besteht.

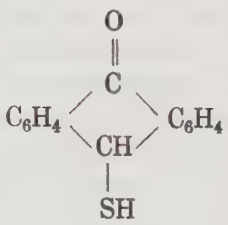
Lässt man auf diese Säuren alkoholisches oder wässeriges Schwefelammonium in der Kälte einwirken, so entsteht auch bei langem Stehen, bei Benzoylbenzoesäure selbst nach Monaten keine merkliche Menge schwefelhaltigen Produktes. Erhitzt man dagegen diese Verbindungen im Bombenrohr mit dem gleichen Reagens auf 120—130°, so scheiden sich schon meist beim Erkalten, in anderen Fällen erst auf Zusatz von Wasser schön kristallisierte Thioverbindungen aus. Die Analyse ergibt bei dem aus der Benzoylbenzoesäure entstehendem Produkt die empirische Formel $C_{14}H_{10}SO$, bei den substituierten Säuren analoge Verbindungen. Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt, dass diese Körper nicht, wie die meisten anderen auf ähnliche Weise gewonnenen Thioderivate durch Zusammentritt zweier Moleküle entstanden sind, sondern nur die der einfachen Formel entsprechende Molekulargrösse besitzen. Sie sind also keine Disulfide, sondern enthalten nur ein Schwefelatom. Jedenfalls ist es auch hier die Carbonylgruppe, die mit dem Schwefelwasserstoff reagiert hat, da eine Einwirkung auf das Karboxyl unter diesen Bedingungen nicht stattfindet. Es ist dies ein auffallendes Verhalten, denn aus fast allen Karbonylverbindungen entstehen unter den gleichen Bedingungen entweder Disulfide oder polymere Schwefelkörper.

Sucht man sich von der Struktur dieser Verbindungen Rechenschaft zu geben, so kommen folgende Formeln in Betracht:

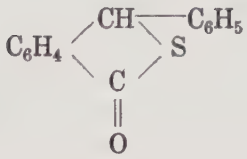
I.



II.



III.



Eine Auffassung der Thiokörper als Anthracenderivate, wie sie der Struktur I und II entspricht, ist von vornherein unwahrscheinlich, denn ein Übergang der Orthobenzophenonkarbonsäuren in diesen kondensierten Benzolkern findet nur bei hoher Temperatur oder Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure statt. Auf andere Weise kann der Ringschluss nicht bewirkt werden und es ist nicht anzunehmen, dass er beim Erhitzen der alkoholischen Lösung eingetreten sei.

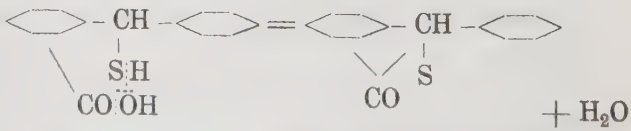
Weiter müssten die Thioverbindungen, wenn ihnen eine der beiden ersten Formeln zukäme, beim Destillieren mit Bleioxyd in quantitativer Ausbeute Anthrachinone liefern. Man kann zwar dabei die Bildung dieser Verbindungen nachweisen, doch ist die Menge nur minimal. Ausserdem können alle Orthoderivate des Benzophenons bei der gleichen Behandlungsweise in Anthrachinone und beim Destillieren mit Zinkstaub in die entsprechenden Kohlenwasser-

stoffe übergeführt werden, so dass auch die beobachtete Bildung von Anthracenen aus den Thiokörpern nicht als Konstitutionsbeweis angesprochen werden kann, wie überhaupt Schlüsse auf die Struktur einer Verbindung aus solchen pyrogenen Reaktionen nicht recht zulässig sind.

Gegen die Auffassung als geschwefelte Oxanthranole sprechen auch die Eigenschaften der Verbindungen. Infolge des sauren Charakters der Hydroxyl- oder Sulfurylgruppe müssten sie sich sehr leicht in Alkalien lösen, was jedoch nicht der Fall ist, ferner ist Oxanthranol selbst noch nicht mit Sicherheit in reinem Zustande isoliert, da es sehr leicht in Antrachinon übergeht, während die Thiokörper sehr beständig sind. Eine Verbindung von der Formel II würde die typischen Merkaptanreaktionen zeigen, aber weder Kupfer, Blei oder Silbersalze geben eine Fällung, noch wird Jod entfärbt.

Es bleibt deshalb nur die Formel III übrig, mit der auch alle Eigenschaften der Thioprodukte übereinstimmen.

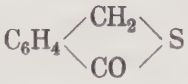
Verbindungen von dieser Struktur leiten sich von der freien Thiosäure ab, indem die Hydroxylgruppe des orthoständigen Karboxyls mit der Sulfurylgruppe unter Wasserabspaltung nach folgendem Schema reagierte:



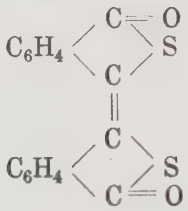
Diese Anhydridbildung erklärt auch die auffallende Erscheinung, dass keine Disulfide entstehen, wie sie bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Ver-

bindungen mit der Karbonylgruppe im allgemeinen beobachtet werden.

Während bei den übrigen geschwefelten aromatischen Ketonsäuren sich zwei Moleküle zu einem bimolekularen Produkt vereinigen, bietet die in Orthostellung befindliche Karboxylgruppe günstige Gelegenheit zur Anhydridbildung, wozu die Phtalsäurederivate ja in hohem Masse geneigt sind. Es sind diese Thiokörper als geschwefelte Laktone der Ortho-Benzhydrolcarbonsäuren aufzufassen, die gleichfalls nicht in freiem Zustande, sondern nur in der Form ihrer Anhydride oder Salze bekannt sind. Verbindungen, die eine ähnliche Struktur besitzen, sind das von Graebe[1]) zuerst hergestellte Thiophtalid



dessen Konstitution A. W. Day und Gabriel[2]) sicherstellten, ferner das von Gabriel und Leupold[3]) beschriebene Dithiophtalyl.



Analog diesen Substanzen sind die aus den Benzophenoncarbonsäuren entstehenden Thiokörper

[1]) Ann. 247, 294.

[2]) Ber. 23, 2480.

[3]) Ber. 31, 2651.

nur schwer in Alkalien löslich. Beim Ansäuren fällt ein flockiger Niederschlag von schwach sauren Eigenschaften aus, der wahrscheinlich die freie unbeständige Thiosäure darstellt, die sich jedoch nicht isolieren lässt, sondern beim Umkristallisieren wieder in das Anhydrid übergeht. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure liefern sie wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen wasserlösliche Sulfosäuren, während Anthrachinonderivate nicht so leicht sulfuriert werden.

Das Verhalten dieser aromatischen Benzophenoncarbonsäuren ist somit ein ganz anderes, wie das der übrigen aromatischen Karbonylverbindungen, indessen beruht dies doch nur auf einer speziellen Wirkung des Karboxyls. Hat man an Stelle dieses eine andere Gruppe, Methyl oder Methoxyl, so tritt wieder die normale Reaktion ein und es liefert deshalb Anisylphenylketon glatt ein Disulfid, weniger gut Paratolylphenylketon.

Endlich habe ich noch einige Versuche angestellt, wie sich Verbindungen verhalten, die keinen eigentlichen Ketoncharakter besitzen, sondern bei denen die Karbonylgruppe zu einem Ringsystem gehört. Es wurden Xanthon und Anthrachinone, die ja auch ein anormales Verhalten gegen Hydroxylamin und Pfenylhydrazin zeigen, einer Behandlung mit Schwefelammonium unterworfen. Es ergab sich, dass alle derartigen Substanzen nicht zur Reaktion zu bringen waren. Bei den Anthrachinonen hat schon Willgerodt[1]) keine Schwefelung beobachten können. Da er jedoch das Reaktionsgemisch sehr lange auf hohe Temperaturen erhitzte, wobei eine Zersetzung eventuell gebildeter Schwefelkörper nicht ausgeschlossen ist, so wieder-

[1]) Ber. 20, 2470.

holte ich die Versuche unter mannigfaltiger Abänderung der Reaktionsbedingungen, ohne zu einem besseren Resultate zu gelangen.

Es ist also für die Bildung von Schwefelkörpern notwendig, dass ein wirkliches Keto- oder Aldehydcarbonyl vorliegt. Doch kann die Carbonylgruppe, wie das von Krische[1]) beobachtete glatte Reagieren des Fluorenons zeigt, hiebei sehr wohl Glied eines Ringsystems sein.

---

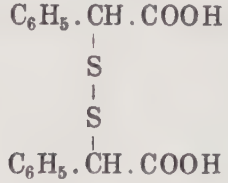
[1]) Ann. 337, 187.

Experimenteller Teil.

I. Ketonsäuren.

Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzoylameisensäure.

Dithiodiphenylessigsäure.



In 96% Alkohol wurde Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet, hierauf solange Schwefelwasserstoff, bis sich reichlich Ammonsulfidkristalle ausgeschieden hatten.

Je 5 g Benzoylameisensäure wurden in wenig Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 60—70 ccm des so bereiteten Schwefelammoniums versetzt. Unter Erwärmung und Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich das Ammoniumsalz der Säure, das bei konzentrierten Lösungen auskristallisiert, aber nach einiger Zeit wieder in Lösung geht. Nach 3—4 Wochen liess man unter Umrühren die Ansätze aus einem Tropftrichter zu gekühlter verdünnter Salzsäure fliessen, wobei die Temperatur nicht über 0° stieg. Es schied sich neben Schwefel ein weisses Öl aus, das nach einigen Tagen erstarrte.

Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde das schmierige Produkt auf Ton getrocknet. Um daraus die geschwefelte Säure zu isolieren, erwies sich folgende Methode als vorteilhaft.

Die Substanz wird mit Benzol erhitzt tropfenweise Aceton bis zur Lösung hinzugegeben, filtriert und das Filtrat mit heissem Ligroin bis zur Trübung versetzt, wobei beim Abkühlen die Substanz auskristallisiert. Da das Produkt durch beigemengten Schwefel verunreinigt ist, so wäscht man es nach dem Abfiltrieren mit Schwefelkohlenstoff aus. Schmelzpunkt 199—200°.

	Analyse		
berechnet für	gefunden		
$C_{16}H_{14}S_2O_4$	I	II	III
C = 57,49 %	57,36		
H = 4,19 %	4,41		
S = 19,16 %		18,87	
Mol.-Gew. 334			320

I. 0,1260 g Substanz gaben 0,2650 g CO_2 u. 0,0500 g H_2O
II. 0,1724 g „ „ 0,2425 g $BaSO_4$
III. 0,4215 g „ „ in 14,99 g Alkohol eine Siedepunktserhöhung von 0,101° Konst. für Alkohol 11,5.

Wie aus Analyse und Schmelzpunkt hervorgeht, ist diese Substanz mit der von C. Ulpiani und U. Ciancarelli[1]) beschriebenen Dithiodiphenylessigsäure identisch.

Das Thioprodukt ist sehr leicht löslich in Essigester, Aceton, Alkohol, ferner in Alkalien und wird daraus durch Mineralsäuren, nicht durch Essigsäure wieder gefällt, schwer löslich in Toluol, Xylol, Tetra-

[1]) Chem. Centr. 1903 II 1271.

chlorkohlenstoff und in heissem Wasser; nicht gelöst wird die Säure von Petroläther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen auf 160—170° färbt sich die Substanz braun und bildet beim Schmelzen ein rotes Öl.

Die Ausbeute an annähernd reiner Dithiosäure ist gering 30—35%, da sich neben der festen Verbindung ein gelbes, nicht krystallisierendes Öl bildet. Dieses zeigt die typischen Merkaptanreaktionen, (gelbes Blei und gelblich-grünes Kupfersalz, Eisenchlorid und Ammoniak-Violettfärbung) und ist jedenfalls mit der von den oben genannten Autoren beschriebenen Thiophenylessigsäure $C_6H_5 . CH(SH) . CO_2H$ identisch.

Entschwefelung der Dithiodiphenylessigsäure.

I. Durch Kochen mit Xylol und Amylalkohol.

0,5 g Thiokörper wurden in 10 ccm Amylalkohol und 10 ccm Xylol gelöst und mit 1,5 g Kupferpulver am Rückflusskühler gekocht. Nach vier Stunden war die Entschwefelung beendigt, es wurde heiss abfiltriert, Schwefelwasserstoff eingeleitet und nochmals filtriert. Hierauf das Lösungsmittel zum grössten Teile abdestilliert und den Rest im Vakuum verdunsten lassen, wobei ein nicht kristallisierendes, schwefelfreies Öl zurückblieb.

II. Durch Destillation mit Kupferpulver.

Da obiges Verfahren zu keinem festen Körper führte, wurde auf trockenem Wege eine Schwefelabspaltung versucht.

1,8 g Dithiodiphenylessigsäure wurden mit 8 g Kupferpulver gemischt und im Vakuum destilliert. Das übergehende Öl wurde nochmals rektifiziert, wobei die Hauptmenge bei 200° unter 18 mm Druck überdestillierte und in der Vorlage kristallinisch erstarrte. Schmelzpunkt ca. 70°. Die Substanz, die aber jedenfalls ein Gemisch darstellt, zeigt saure Reaktion und ist sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther und kristallisiert aus letzteren Lösungsmitteln beim Verdunsten aus.

Wegen geringer Ausbeute konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden, doch liegt weder das zu erwartende Diphenylbernsteinsaurehydrid (Schmp. 112°) noch Diphenylmaleinsäureanhydrid (Schmp. 155°) vor.

Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzoylessigsäure.

5 g reine Benzoylessigsäure (vom Schmelzpunkt 102°) wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 80 ccm alkoholischen Schwefelammonium, in dem sich Ammonsulfidkristalle abgeschieden hatten, versetzt. Schon nach einigen Tagen fielen zahlreiche Öltröpfchen aus der Lösung aus und auf Zusatz von Salzsäure konnte noch eine weitere Menge dieses Körpers gefällt werden. Er wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser mehrmals durchgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten hinterbleibende, schwefelhaltige Öl kristallisierte weder, noch liess es sich im Vakuum unzersetzt destillieren.

Jedenfalls ist die Benzoylessigsäure als β-Ketonsäure, analog der freien Acetessigsäure nur wenig beständig und besonders gegen die Einwirkung von Alkalien empfindlich. Die Zersetzung der Säure durch Schwefelammonium zeigt sich an der Ausscheidung

eines Öles aus der alkalischen Lösung, das jedenfalls keinen sauren Charakter mehr besitzen kann.

Ebenso wie mit der Benzoylessigsäure führten auch Versuche mit anderen unbeständigen Ketonsäuren oder deren Estern zu negativen Resultaten, indem Spaltung des Moleküls eintrat.

So konnte aus Acetessigester kein fassbares Thioprodukt erhalten werden, sondern was sich nicht durch Einwirkung des Alkalis zersetzt hatte, war unveränderte Substanz. Die durch Zusammentritt mehrerer Moleküle Acetessigsäure entstehende Dehydracetsäure zerfiel ebenfalls vollständig.

Phenacetylmalonsäureester.

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH (CO_2C_2H_5)_2$$

Der nach den Angaben von Metzner[1]) dargestellt war, wurde in der Kälte durch das Schwefelammonium verseift. Das bei der Verarbeitung der Ansätze in geringer Ausbeute gewonnene, kristallisierte (Schmelzpunkt 157^0) Produkt war schwefelfrei. Die Elementaranalyse gab kein auf eine einfache Formel stimmendes Resultat.

Diacetbernsteinsäureester wird in der Kälte durch Schwefelammonium nicht verändert. Beim Erhitzen im Bombenrohr bildet sich ein stickstoffhaltiges, aber schwefelfreies Produkt.

Diphenylacetessigester

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2CO\,CH\,CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\; C_6H_5 \end{array}$$

wird in der Kälte ebenfalls nicht verändert, im Bombenrohr entsteht in sehr geringer Menge ein angenehm esterartig riechendes Öl, das nicht kristallisiert.

---

1) Ann. 298, 376.

Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzoylcyanid.

Reines bei 34° schmelzendes Benzoylcyanid wurde in Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit alkoholischem Schwefelammonium [1 vol. alkohol. NH_3 + 1 vol. alkohol. $(NH_4)_2S$] versetzt. Es tritt sofort unter Erwärmung Gelbfärbung auf, die nach längerem Stehen in blutrot übergeht.

Wurde die Lösung nach 1—2 Stunden in Wasser gegossen, so schied sich nur unverändertes Cyanid aus. Nach einigen Tagen wurde durch Wasser ein gelbrotes Öl gefällt, das im Vakuum eingedunstet, nur zum sehr geringen Teile kristallisierte. Die gelblich gefärbte Substanz ist stickstoff- und schwefelhaltig und stellt jedenfalls das Thioamid (Schmelzpunkt 145°) dar. Doch war auch bei der Verarbeitung von 30 g Cyanid die Ausbeute noch zu gering, um eine vollständige Analyse davon auszuführen.

Das nicht kristallisierende Öl wurde wiederholt der Vakuumdestillation unterworfen, wobei es fast vollständig bei 102°—104° unter 16 mm Druck überging. Bei Atmosphärendruck siedet es unzersetzt bei 209°.

Aus der Verbrennung folgt, dass Benzoesäureäthylester vorliegt, der bei der Behandlung mit alkoholischer verdünnter Kali-Lauge in der Tat Benzoesäure liefert.

Analyse

berechnet für	gefunden
$C_9H_{10}O_2$	71,66
C = 72,00	6,72
H = 6,67	

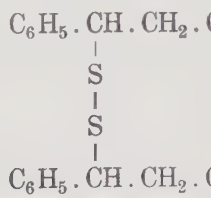
0,2277 g Substanz gaben 0,5983 g CO_2 und 0,1375 g H_2O

Die vom Benzoesäureester abgegossene Lösung der Schwefelammoniumansätze, die Rhodanammonium enthält, das sich durch die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die abgespaltene Blausäure gebildet hat, gab auf Zusatz von Säuren noch eine geringe Fällung, die sich nach dem Umkristallisieren aus Wasser als Benzoesäure erwies. Auch durch mannigfache Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es nicht, die Ausbeute an Thiokörper zu erhöhen. Eine Erklärung dafür liefert das Verhalten des Cyanides gegen Alkohol.

4 g Benzoylcyanid wurden in viel kaltem Alkohol gelöst und zwölf Stunden stehen lassen. Nach dem Versetzen mit Wasser fiel Benzoesäureäthylester als farbloses Öl aus, das bei 209° destillierte und bei der Verseifung Benzoesäure lieferte. In der alkoholischen Lösung liess sich freier Cyanwasserstoff am Geruch und durch die Berlinerblaureaktion nachweisen.

Einwirkungen von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzoylpropionsäure.

Dithiodiphenylbuttersäure.



10 g Benzoylpropionsäure wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 100 ccm alkoholischen Schwefelammonium versetzt, wobei es für die Ausbeute ohne Einfluss war, ob die angewandte Lösung mit Schwefelwasserstoff

gesättigt war, oder noch viel freies Ammoniak enthielt. Nach 8—10 Tagen wurde die Lösung aus einem Tropftrichter langsam und unter stetem Umrühren zu 300 ccm verdünnter, mit Eisstücken versetzter Salzsäure fliessen lassen, wobei noch von aussen durch Kältemischung stark gekühlt wurde. Unter Schwefelwasserstoffentwicklung schieden sich schmierige Massen aus, die nach einigen Stunden erstarrten. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde das Rohprodukt auf Ton getrocknet; hierauf mit wenig Äther durchgerieben, um die übelriechende Harze zu entfernen, dann mit verdünnter, lauwarmer (30—40°) Natriumkarbonatlösung behandelt, von dem ungelös bleibenden Schwefel filtriert und das Filtrat unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die so gereinigte Substanz wurde in wenig heissem Eisessig gelöst und durch tropfenweise Zugabe von Wasser zur Kristallisation gebracht. Bequemer ist folgendes Verfahren:

Das getrocknete Rohprodukt wurde mit Schwefelkohlenstoff erhitzt, wodurch mechanisch beigemengter Schwefel und Harze in Lösung gingen, abgesaugt und mit der gleichen Flüssigkeit ausgewaschen. Hierauf wurde mit wenig Benzol gelinde erwärmt und noch warm abfiltriert. Dabei löst sich unveränderte Benzoylpropionsäure und kann nach dem Verdunsten des Benzols wieder gewonnen werden. Zum Schlusse kristallisiert man mehrmals aus Toluol oder Xylol um. Ausbeute 30—40% der Theorie. Analyse der reinen bei 153° schmelzenden Substanz:

I. 0,0758 g Subst. gaben 0,1708 g CO_2 u. 0,0399 g H_2O
II. 0,1440 g „ „ 0,3237 g CO_2 „ 0,0738 g H_2O
III. 0,1441 g „ „ 0,1662 g $BaSO_4$
IV. 0,1711 g „ „ 0,2021 g „

I. 0,1696 g Subst. gaben in 14,8 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,119° Konst. für Eisessig 39.

Berechnet für $C_{20}H_{22}S_2O_4$	I	II	III	IV
C = 61,54	61,43	61,31		
H = 5,64	5,86	5,70		
S = 16,41			15,84	16,22
Mol.-Gew. 390	376			

Der Thiokörper ist sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, leicht in heissem Toluol, Xylol und Eisessig, sehr schwer in Benzol, unlöslich dagegen in Wasser, Petroläther und Ligroin.

Aus Xylol kristallisiert die Verbindung in feinen zu Warzen vereinigten Nadeln. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bilden sich grössere Spiese vom Schmelzpunkt 153°. Ähnlich wie Benzoylpropionsäure färbt sich die Verbindung über den Schmelzpunkt erhitzt rot. In Alkalien löst sich die Säure leicht auf und wird durch Säuren, auch Essigsäure, daraus wieder gefällt.

Da Benzoylpropionsäure durch Essigsäure nicht aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wird, so ist also der saure Charakter durch die Einführung von Schwefel- geschwächt. Alkoholische Kupferacetatlösung bewirkt eine grüne, flockige Fällung, Bleiacetat gibt selbst in sehr verdünnter Lösung noch einen weissen Niederschlag, ein Verhalten, das als Reaktion auf diese Verbindung dienen kann. Das entstandene Bleisalz enthält mehr Blei als der Theorie entspricht, wohl infolge von beigemengtem basischem Salze. 0,1440 g Substanz gaben 0,0778 $PbSO_4$.

Berechnet 34,80% Pb. Gefunden 36,90% Pb.

Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das entsprechende Merkaptan, doch ist das Disulfid ziemlich schwierig zu reduzieren, während bei zu langem Erhitzen Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eintritt. Es ist deshalb die Merkaptanreaktion nicht deutlich zu erkennen.

Entschwefelung der γ-Dithiodiphenylbuttersäure.

a) mit Kupferpulver in alkoholischer Lösung.

1 g Thioderivat wurde mit 2 g Kupferpulver mehrere Stunden lang am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung gekocht. Da keine Umsetzung stattfand, wurde als höher siedendes Lösungsmittel

b) Xylol

verwendet.

5 g Schwefelkörper wurden mit 15 g Kupferpulver und 100 g Xylol erhitzt. Schon nach 10 Minuten trat Dunkelfärbung des Metalls ein und in 4—5 Stunden war die Entschwefelung beendet. Dann wurde filtriert, in das Filtrat Schwefelwasserstoff zur Zersetzung des entstandenen Kupfersalzes eingeleitet, nochmals filtriert. Hierauf destillierte man den grössten Teil des Xylols ab und liess den Rest im Vakuum verdunsten. Es hinterblieb ein braunes Öl, aus dem sich einigemale wenige Krystalle ausschieden, die nach dem Abpressen auf Ton bei 210 –212° schmolzen. Die Hauptmasse des Reaktionsproduktes, das nicht erstarrte, wurde im Vakuum mehrmals destilliert, wobei der grösste Teil bei 220—230° unter 15 - 16 mm Druck überging. Das farblose Destillat erstarrte in einer Kältemischung kristallinisch und schmolz dann bei 33—34°. Aus

den Eigenschaften und der Analyse ergibt sich, dass Phenylbutyrolakton vorliegt.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{10}O_2$	I	II
C = 74,07	74,26	73,95
H = 6,17	6,21	6,30

I. 0,2437 g Substanz gaben 0,6636 g CO_2 u. 0,1362 g H_2O
II. 0,2110 g „ „ 0,5725 g CO_2 u. 0,1196 g H_2O

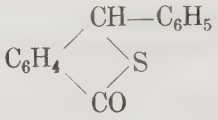
Jedenfalls ist die oben erwähnte Verbindung wegen ihres hohen Schmelzpunktes (210 °), der auf ein grosses Molekül schliessen lässt und ihrer schwachsauren Eigenschaften das bimolekulare Produkt, aus dem sich durch Zersetzung das Lakton bildete. Die Ausbeute an ersterer Substanz war, obwohl grössere (ca. 12—14 g) Mengen des Thiokörpers entschwefelt wurden, so gering, dass eine Analyse davon nicht ausgeführt werden konnte.

c) Entschwefelung durch Destillation mit Kupferpulver.

1 g Thioprodukt wurde mit 4 g Kupferpulver innig gemischt und im Vakuum destilliert. Das noch zweimal unter Zusatz von ein wenig Kupferpulver rektifizierte Destillat erstarrte zu Kristallen vom Schmelzpunkt 34 °, die mit dem oben erhaltenen Phenylbutyrolakton identisch sind. Ausbeute: 0,35 g reines Phenylbutyrolakton aus 1 g Thiokörper.

Einwirkung von Schwefelammonium auf o-Benzoylbenzoesäure.

Thiophenylphtalid.



Für die Darstellung dieser Verbindung, sowie der Homologen erwies es sich als vorteilhaft, ein stark ammoniakhaltiges Schwefelammonium zu verwenden. In 100 ccm 96 % Alkohol wurde Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet, 60 ccm dieser Lösung wurden so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis ein weisser Brei von Schwefelammonkristallen entstanden war, worauf die restierenden 40 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzugegeben wurden.

Je 2 g Benzoylbenzoesäure wurden mit 20 ccm des so bereiteten Schwefelammoniums versetzt, hierauf noch 6 ccm Wasser hinzugefügt und im Bombenrohr $3\,^1/_2$ Stunden lang auf 110—120° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit verdünntem Alkohol und zum Schluss mit Wasser vollständig ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Aus der alkoholischen Lösung kann durch Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge Thioverbindung gefällt werden. Aus dem Filtrate davon wird durch Säure neben Schwefel unveränderte Benzoylbenzoesäure abgeschieden, die wieder gewonnen werden kann.

Die Zugabe von Wasser zur alkoholischen Schwefelammoniumlösung bietet in diesem Falle und bei den übrigen Benzophenonkarbonsäuren zwei Vorteile; einerseits geht das in Alkohol schwer lösliche Ammoniumsalz der Säure in Lösung und kann mit dem Schwefelammonium reagieren; andererseits kristallisiert beim Erkalten der grösste Teil des Thiokörpers in ziemlich reinem Zustande aus. Neben dem geschwefelten Produkt bilden sich je nach der Konzentration des Schwefelammoniums und der Dauer der Einwirkung noch stickstoffhaltige Derivate, darunter Benzoylbenzoesäureamid.

Die Bildung stickstoffhaltiger Produkte konnte bei den homologen Benzophenonorthokarbonsäuren nicht beobachtet werden, wie diese auch im allgemeinen eine bessere Ausbeute liefern.

Infolge dieser Nebenreaktionen ist die Ausbeute an Thiosubstanz ziemlich schwankend. Zur Analyse wurde dieselbe mehrmals aus Alkohol umkristallisiert.

Auch bei Anwendung von wässrigem Schwefelammonium erhält man in der Hitze das geschwefelte Produkt und zwar frei von stickstoffhaltigen Substanzen, aber nur in geringer Menge.

Nahm ich an Stelle von Schwefelammonium Schwefelkalium, so konnte die Bildung eines Thioproduktes nicht beobachtet werden.

In der Kälte wirkten weder wässrige noch alkoholische Schwefelammonium- oder Schwefelkaliumlösungen auch bei monatelangem Stehen auf Benzoylbenzoesäure und deren Homologen ein.

	Analyse			
berechnet für:		gefunden:		
$C_{14}H_{10}OS$	I	II	III	IV
C = 74,34	74,14			
H = 4,42	4,44			
S = 14,16		13,90		
Mol.-Gew. 226			229	223

I. 0,2850 g Subst. gaben 0,7748 g CO_2 u. 0,1138 g H_2O
II. 0,2554 g „ „ 0,2576 g $BaSO_4$
III. 0,1462 g „ „ in 12,15 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,268°.
IV. 0,2191 g „ „ in 12,15 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,412°. Konstante für Benzol 51.

Der Thiokörper löst sich leicht in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigester, Benzol, Toluol, leicht in Äther und heissem Alkohol, sehr schwer in heissem Wasser.

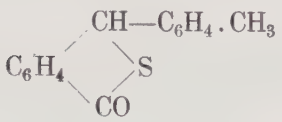
Aus Alkohol kristallisiert er in langen, farblosen, von Pyramiden begrenzten Prismen vom Schmelzpunkt 105°. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt neutrale Reaktion und bildet weder mit Blei noch mit Silbersalzen eine Färbung oder Fällung.

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen unter Gelbfärbung; auf Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure geht die Farbe in orangerot über, verschwindet aber bei stärkerem Erhitzen wieder.

Bei 10 Minuten langem Kochen mit Chromsäure und Eisessig bleibt der Schwefelkörper unverändert, beim Destillieren mit Bleioxyd liefert er nur sehr wenig Anthrachinon.

Einwirkung von Schwefelammonium auf p-Toluyl-o-Benzoesäure.

Thiotolylphtalid.



5 g p-Toluylbenzoesäure wurden mit 40 ccm alkoholischem Schwefelammonium, das wie beim vorhergehenden Versuche bereitet war und mit 5 ccm Wasser versetzt und im Bombenrohre 3 1/2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich feine Nadeln abgeschieden, die abfiltriert, mit wenig Alkohol, dann mit verdünntem Alkohol und zum Schluss mit Wasser vollständig ausgewaschen wurden. Die Ausbeute beträgt 3 – 4 g an schon fast reiner Substanz, (Schmelzpunkt 130—132°), die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Definitiver Schmelzpunkt 133°.

Analyse

berechnet für:	gefunden				
$C_{15}H_{12}SO_2$	I	II	III	IV	V
C = 75,00	74,90	74,94			
H = 5,00	5,13	5,10			
S = 13,33			13,35		
Mol.-Gew. 240.				239	240

I. 0,2137 g Subst. gaben 0,5869 g CO_2 u. 0,0994 g H_2O
II. 0,2149 g „ „ 0,5905 g CO_2 u. 0,0990 g H_2O
III. 0,2568 g „ „ 0,2492 g $BaSO_4$
IV. 0,2891 g „ „ in 16,45 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,375°
V. 0,2891 g „ „ in 12,81 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,470°

Thiotolylphtalid ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Aceton, ebenfalls noch gut löslich in Toluol, schwer dagegen in kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Aus Alkohol kristallisiert es in feinen, farblosen bis zu 1 cm langen Nadeln. Mit Silber oder Bleisalzen gibt es auch beim Kochen keine Färbung. Reaktion gegen Lakmus neutral. Unzersetzt sublimierbar.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Schwefelkörper ohne charakteristische Farbe.

Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig tritt Schwefelwasserstoff auf, weshalb eine Reduktion zum Merkaptan nicht zu erkennen war, doch konnte auch nach 14 stündigem Erhitzen aus der durch Wasser erhaltenen flockigen Fällung beim Umkristallisieren nur etwas unveränderte Substanz gewonnen werden, indem jedenfalls das entschwefelte Produkt infolge des andauernden Kochens verharzt.

Auch beim Erhitzen mit wenig Chromsäure und Eisessig erhält man den Thiokörper zurück.

Grössere Kristalle lösen sich auch beim längeren Erwärmen nicht in verdünnter Natronlauge. Versetzt man aber die alkoholische Lösung der Substanz mit Wasser, so erhält man den Thiokörper in so feiner Verteilung, dass er sich beim Erwärmen mit Alkalien leicht löst; dabei wird ein Teil des Schwefels abgespalten, (Nachweis mit Nitroprussidnatrium) und aus der Lösung fällt verdünnte Salzsäure einen flockigen, gelb oder weiss gefärbten Niederschlag, der gegen Lakmus sauer reagiert, bei mehrmaligem Umstristallisieren aus Alkohol aber nur unverändertes Anhydrid liefert. Jedenfalls

enthält der Niederschlag auch freie Thiosäure, die aber wieder in das Anhydrid übergeht.

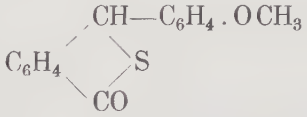
Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert die Substanz 2-Metylanthracen in guter Ausbeute.

Erhitzt man sie mit Bleioxyd, so bildet sich ein harziges Destillat, das eine geringe Menge Methylantrachinon enthält. Beim Kochen des Thiokörpers mit Natronlauge und Zinkstaub tritt nicht die Liebermann'sche Antrachinonreaktion ein.

Bei längerem Erwärmen mit konzentr. Schwefelsäure entsteht kein Antrachinonderivat, sondern eine wasserlösliche Sulfosäure.

Einwirkung von Schwefelammonium auf p-Methoxy-o-Benzoylbenzoesäure.

p-Methoxythiophenylphtalid.



Para-Methoxybenzoylbenzoesäure wurde zuerst von Nourrisson[1]) durch Kondensation von Anisol und Phtalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorids gewonnen. Doch ist die Ausbeute nach diesem Verfahren nur eine geringe und man erhält nach Angabe des Autors aus 150 g Anisol höchstens 25 g ganz rohe Säure.

Durch Veränderung des Details war es mir möglich die Ausbeute bedeutend zu erhöhen, besonders,

[1]) Ber. 19, 2103.

wenn die verwendeten Substanzen gut trocken sind und während der Synthese Feuchtigkeitszutritt verhindert wird.

In einen Kolben bringt man die der Theorie entsprechende Menge Anisol und Phtalsäureanhydrid, sowie die 5—6 fache Menge Schwefelkohlenstoff; dann trägt man allmählich feingepulvertes Aluminiumchlorid ein, etwa soviel als das Gewicht des angewandten Anhydrids beträgt, wobei nur schwache Reaktion eintritt. Hierauf erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Säureentwicklung und gibt dann ungefähr ein Drittel des Gesamtvolumens Nitrobenzol hinzu, das sowohl das unveränderte Anhydrid, als auch die Aluminiumchloriddoppelverbindung löst, so dass wieder von neuem Reaktion eintritt. Man lässt über Nacht stehen, giesst die Flüssigkeit ab, zersetzt den Rückstand vorsichtig mit Wasser, gibt etwas Salzsäure hinzu und leitet dann Wasserdampf durch, bis kein Nitrobenzol mehr übergeht. Es hinterbleibt ein Harz, das nach dem Waschen mit Wasser mit Natriumkarbonatlösung erwärmt wird. Aus dem eisgekühlten Filtrate wird durch verdünnte Salzsäure die schon ziemlich reine Säure gefällt und nach dem Absaugen und Trocknen aus Toluol umkristallisiert. Man erhält so aus 150 g Anisol 100 g schon fast vollständig reine Substanz. (Schmelzpunkt 140°).

Je 2 g der so dargestellten Methoxybenzoylbenzoesäure wurden mit 20 ccm des wie oben bereiteten Schwefelammoniums und 5 ccm Wasser versetzt und im Bombenrohre 2 Stunden auf 120°, dann die gleiche Zeit auf 130—140° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristallnadeln abfiltriert, mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an

fast reinem Rohprodukt betrug 0,5 – 0,7 g (aus 2 g Säure). Aus dem Filtrate fällt Wasser noch eine weitere Menge weniger reine Substanz. Durch Umkristallisation aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 93°.

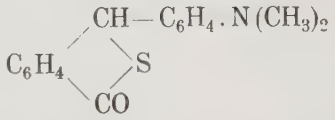
	Analyse			
berechnet für:		gefunden:		
$C_{15}H_{12}SO_2$	I	II	III	IV
C = 70,32	70,26			
H = 4,68	4,81			
S = 12,50		11,90		
Mol.-Gew. 256			243	242

I. 0,1375 g Subst. gaben 0,3541 g CO_2 u. 0,0597 g H_2O
II. 0,2161 g „ „ 0,1870 g $BaSo_4$
III. 0,1119 g „ „ in 13,25 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,177°
IV. 0,1119 g „ „ in 15,00 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,157°

In den meisten organischen Solventien ist der Thiokörper leicht löslich, ausgenommen Petroläther und Wasser, die ihn nicht lösen. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung kristallisieren farblose, von der Basis begrenzte Prismen aus. Mit Silber- und Bleisalzen findet keine Umsetzung statt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in rot übergeht. Auf Zusatz von wenig Eisenchlorid entsteht beim Erwärmen eine schöne, eosinrote Färbung.

Einwirkung von Schwefelammonium auf 4'Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure (2).

Paradimethylaminothiophenylphtalid.



5 g Dimethylaminobenzoylbenzoesäure wurden mit 40 ccm alkoholischem Schwefelammonium, das wie bei den vorhergehenden Versuchen bereitet war und wenig Wasser $3^1/_2$ Stunden lang im Bombenrohre auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die auskristallisierte Verbindung abfiltriert, mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2,7 g — 3,2 g Thioprodukt. Aus der wässrigen Lösung kann durch Ansäuern die nicht in Reaktion getretene Ketonsäure gefällt und wieder gewonnen werden.

	Analyse				
berechnet für:	gefunden:				
$C_{16}H_{15}ONS$	I	II	III	IV	V
C = 71,35	71,13				
H = 5,70	5,68				
N = 5,20			5,24		
S = 11,90		11,57			
Mol.-Gew. 269				251	273

I. 0,1930 g Subst. gaben 0,5032 g CO_2 u. 0,0986 g CO_2
II. 0,1789 g „ „ 0,1508 g $BaSO_4$
III. 0,2000 g „ „ 9,9 ccm Stickstoff (26°, 754 mm 33% KOH).

IV. 0,5510 g Subst. gaben in 17,84 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,329°

V. 0,2552 g „ „ in 17,84 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,140°

Der Schwefelkörper löst sich leicht in Essigester, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol, heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem; unlöslich ist er in Ligroin und Wasser.

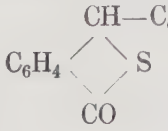
Infolge der basischen Eigenschaften der Amidogruppe löst sich das Anhydrid auch in Säuren, dagegen schwer in Alkalien. Mit Blei und Kupferacetat tritt keine Umsetzung ein. Beim Erwärmen mit ammoniak. Silberlösung färbt sich die Lösung allmählich dunkel.

In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, färbt es sich beim Erhitzen orange bis tiefrot, beim Erkalten wird die Farbe hellviolett. Auf Zugabe von etwas Salpetersäure zur Schwefelsäurelösung wird sie beim Erwärmen gelb.

Die Verbindung ist gegen chemische Einwirkungen ziemlich beständig; so gelingt es nicht nach der von Küster angegebenen Modifikation eine Schwefelbestimmung auszuführen, da der Thiokörper nur unvollständig zersetzt wird.

Einwirkung von Schwefelammonium auf 4'-Diäthylaminobenzoylbenzoesäure.

Paradiäthylaminothiophenylphtalid.



5 g Diäthylaminobenzoylbenzoesäure wurden mit 40 ccm alkohol. Schwefelammonium und 10 ccm Wasser $3^1/_2$ Stunden auf 120° erhitzt. Da nach dem Erkalten nichts auskrystallisierte, wurde vorsichtig Wasser bis zur Trübung hinzugegeben, wodurch der Thiokörper sich nach einiger Zeit ausschied, der abfiltriert, mit wenig verdünntem Alkohol und zum Schluss mit Wasser vollständig ausgewaschen wurde. Aus dem Filtrate konnte durch weiteren Wasserzusatz nochmals eine geringe Fällung erhalten werden, die jedoch meist harzig war, wie überhaupt diese Verbindung die Eigenschaft besitzt zu verschmieren. Ausbeute 2,3 g. Zum Umkristallisieren eignet sich 50% Alkohol.

Analyse der reinen bei 89° schmelzenden Substanz:

berechnet für:	gefunden:				
$C_{18}H_{19}ONS$	I	II	III	IV	V
C = 72,72	72,65				
H = 6,40	6,63				
N = 4,71		4,72			
S = 10,77			10,62		
Mol-Gew. 297				298	300

I. 0,1315 g Subst. gaben 0,3503 g CO_2 u. 0,0787 g H_2O
II. 0,1812 g „ „ 8,05 ccm Stickstoff (25°, 748,5 mm, über 33% KOH)
III. 0,2041 g „ „ 0,1577 g $BaSO_4$
IV. 0,2672 g „ „ in 17,1 g Benzol eine Gefrierpunktserniedr. von 0,267°.
V. 0,1178 g „ „ in 12,83 g Benzol eine Gefrierpunktserniedr. von 0,155°.

Wie im allgemeinen die Äthylverbindungen einen niederen Schmelzpunkt und grössere Löslichkeit besitzen, als die entsprechenden Methylkörper, so zeigt

dieses Verhalten auch das Diäthylamidothiophenylphtalid, indem es sich in den meisten organischen Solventien leicht löst und sich beim Auskristallisieren leicht ölig ausscheidet. Schwer löslich ist es in heissem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Mit Blei oder Kupfersalzen tritt keine Umsetzung ein, dagegen färbt sich eine alkoholische Silbernitratlösung beim Erwärmen dunkel. In Säuren löst sich die Verbindung infolge des basischen Charakters der Amidogruppe leicht auf.

Die mit konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Färbungen gleichen sehr denen der Dimethylverbindung.

II. Aldehyde und Ketone.

Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Para-Oxybenzaldehyd.

Dithio-p-Oxybenzaldehyd.

$OH . C_6H_4 . CH_2 - S - S - CH_2 . C_6H_4 . OH$

96% Alkohol wurde mit Ammoniak gesättigt und die erhaltene Lösung in 2 gleiche Teile geteilt, in die eine Hälfte Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet und die andere Hälfte hierauf hinzugegeben,

Je 5 g p-Oxybenzaldehyd wurden mit 10 ccm Alkohol gelöst und 50 ccm der wie oben bereiteten Schwefelammoniumlösung versetzt. Nach etwa 8 Tagen wird die tiefrot gefärbte Lösung in Wasser gegossen, wobei sich eine flockige Fällung abscheidet, die sich

auf Zusatz von verdünnter Salzsäure vermehrt. Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so aus 5 g p-Oxybenzaldehyd 4,5—5 g leicht zu reinigendes Rohprodukt.

Analyse berechnet für:	gefunden:			
$C_{14}H_{14}S_2O_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 60,43	60,30	60,25		
H = 5,04	5,27	5,13		
S = 23,02			23,15	
Mol.-Gew. 278				265

I. 0,2262 g Subst. gaben 0,5001 g CO_2 u. 0,1072 g H_2O
II. 0,1632 g „ „ 0,3605 g CO_2 u. 0,0753 g H_2O
III. 0,2206 g „ „ 0,3718 g $BaSO_4$
IV. 0,4169 g „ „ 15,90 g Alkohol eine Siedeerhöhung von 0,114° (Konst. für Alkohol 11,5.)

Der Dithio-p-Oxybenzaldehyd löst sich sehr leicht in Alkohol (Methyl, Äthyl), Äther, Aceton, Essigester, Xylol, schwer in Toluol und heissem Wasser, unlöslich dagegen ist er in Benzol, Chloroform, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Als Phenol löst er sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren daraus wieder gefällt. Rein bildet er farblose Prismen vom Schmelzpunkt 173°.

Der Thiokörper gibt weder mit Kupfer noch mit Bleisalzen in alkoholischer Lösung eine Reaktion. Mit Silbernitrat entsteht nach kurzer Zeit Braunfärbung und Abscheidung eines schwarzen Niederschlages, jedenfalls infolge des Phenolcharakters.

Jod wird nicht entfärbt. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung (p-Oxybenzaldehyd selbst wird violett).

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt beim Erwärmen Trübung und Violettfärbung auf; durch Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure geht die Farbe in Orangerot über.

Durch Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig oder Natriumamalgam bildet sich das entsprechende Merkaptan.

Durch Erhitzen mit Kupferpulver in Lösung oder allein lässt sich der Thiokörper leicht vom Schwefel befreien.

Reduktion des Dithioparaoxybenzaldehyds.

Während Dithioorthooxybenzaldehyd bei der Reduktion unter H_2S-Abspaltung zerfällt (Zahn, Dissertation) gelingt die Überführung des Disulfides der entsprechenden Paraverbindung in das Merkaptan sehr leicht.

Die in Wasser suspendierte Substanz wurde mit 2% Natriumamalgam geschüttelt, nach 5 Minuten wurde die Lösung abgegossen, angesäuert, ausgeäthert, der Äther zur Entfernung etwa gebildeten Schwefelwasserstoffes mehrmals mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein nicht kristallisierendes Öl.

Alkoholisches Bleiacetat gibt eine gelbe, rasch braun werdende Fällung, alkoholische Kupferlösung eine schmutziggelbe Fällung, alkoholisches Silberacetat gibt eine gelbe, rasch braun dann schwarz werdende Fällung und Quecksilberchlorid einen fast weissen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird.

Wegen der Unbeständigkeit der Salze war es nicht möglich eine Analyse davon auszuführen.

Auch beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig bildet sich das Merkaptan.

Entschwefelung des Dithioparaoxybenzaldehyds.

a) Mit Kupfer in Xylollösung.

1/2 g Thiokörper wurde mit 2 g Kupferpulver und 20 ccm Xylol unter Rückfluss gekocht. Schon nach 10 Minuten war eine deutliche Schwärzung des Metalls zu bemerken und nach 1 1/2 Stunden war die Entschwefelung beendet. Aus der heiss vom Kupferpulver filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten eine flockige schwefelfreie Substanz aus vom Schmelzpunkt 125°. Durch dreimaliges Lösen in Xylol stieg der Schmelzpunkt auf 140°. Da das erhaltene schwefelfreie Produkt keine Krystalle lieferte und jedenfalls durch das andauernde Kochen Zersetzung und Bildung mehrerer Verbindungen, aus denen durch Umkristallisation nur schwer ein einheitliches Produkt zu gewinnen war, stattgefunden hatte, so wurde versucht

b) durch Erhitzen mit Kupferpulver

zu entschwefeln.

Erhitzt man die Substanz mit Kupferpulver rasch auf 240°, so erhält man beim Ausäthern des Reaktionsproduktes nur amorphe rotgefärbte Massen.

Es wurde deshalb 1 g Dithioparaoxybenzaldehyd mit 3 g Kupferpulver innig verrieben und im Vakuum destilliert Das schwefelfreie Destillat kristallisiert sofort und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 195—196°. Nach dem Schmelzpunkt zu urteilen liegt weder p-Dioxydibenzyl (Schmelzpunkt 189°) noch p-Dioxystilben (Schmelzpunkt 280°) vor. Auch Kopp[1]) ist es nicht gelungen, durch Entschwefelung des polymeren Thioparaoxybenzaldehyds zu diesen Verbindungen zu gelangen.

[1]) Ann. 277, 360.

Versuch Dithioparaoxybenzaldehyd zu bromieren.

0,7 g Thiokörper wurden in Eisessig gelöst und mit der für vier Brom berechneten Menge Brom in Eisessig versetzt. Es tritt nur langsam Entfärbung ein und nach ca. $^1/_2$ Stunde beginnt eine geringe Menge Substanz sich abzuscheiden. Nach mehreren Stunden wurde mit Wasser verdünnt, wodurch ein gelbes Harz gefällt wurde, aus dem sich ein kristallisiertes Produkt nicht gewinnen liess. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, wobei ich das Brom verschieden lange einwirken liess, ohne ein besseres Resultat zu erzielen.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Dibromparaoxybenzaldehyd.

Dithiodibrom p-Oxybenzaldehyd.

$OH\,C_6H_2Br_2\,.\,CH_2S\;\;SCH_2\,.\,C_6H_2Br_2\,.\,OH\,.$

Da durch Bromierung des Disulfides ein gebromtes Produkt nicht gewonnen werden konnte, so versuchte ich durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Dibromparaoxybenzaldehyd zum entsprechenden, geschwefelten Aldehyd zu gelangen.

3 g des Bromkörpers wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 70 ccm Schwefelammonium [1 vol. alkoh. $(NH_4)_2S$ + 1 vol. alkoh. NH_3] versetzt, wobei der Zutritt von Luft sorgfältig vermieden war. Schon am nächsten Tage hatte sich der Boden des Gefässes mit einer gelblich-weissen kristallinischen Substanz bedeckt, die nach 8 Tagen abfiltriert, zuerst mit wenig

Alkohol, dann mit verdünntem Alkohol und zum Schluss mit Wasser vollständig ausgewaschen wurde. Man erhält so 2,7 g ziemlich reines Rohprodukt vom Schmelzpunkt 142°, der definitive Schmelzpunkt liegt bei 146°.

Analyse

berechnet für:	gefunden:
$C_{14}H_{10}Br_4S_2O_2$	
Br = 53,87	54,14
S = 10,77	10,51
Mol.-Gew 594	559

I. 0,2181 g Subst. gaben 0,2775 g AgBr u. 0,1653 g $BaSO_4$
II. 0,3217 g „ „ in 16,44 g Eisessig eine Siedepunktserhöhung von 0,086°. Konstante für Eisessig 25°.

Der Bromkörper ist in den meisten organischen Flüssigkeiten schwer löslich, z. B. Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem mit Wasser verdünntem Eisessig und kristallisiert daraus in spitzen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

Monobrom-p-Oxybenzaldehyd

liefert bei der Einwirkung von Schwefelammonium ebenfalls ein geschwefeltes Produkt, doch ist dasselbe harzig und lässt sich nicht umkristallisieren.

Dithiobenzoyl-p-Oxybenzaldehyd.

$C_6H_5CO.OC_6H_4CH_2S{-}SCH_2.C_6H_4O.OC_6H_5$

1,4 g Dithiooxybenzaldehyd wurden in 30 ccm 10% NaOH gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid (1,6 g) versetzt und $2^1/_2$ Stunden im Schüttelapparate geschüttelt. Der entstandene

Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und aus Aceton umkristallisiert. (Schmelzpunkt 166°). Ausbeute quantitativ.

Analyse

berechnet für:	gefunden:
$C_{28}H_{22}{}_2SO_4$	
S = 13,16 %	12,91

0,3372 g Substanz gaben 0,3164 g $BaSO_4$.

Das Benzoylderivat ist sehr leicht löslich in Chloroform, heissem Benzol, Toluol, Essigester; schwer in Aceton. Im Gegensatz zum Dithiooxybenzaldehyd löst es sich nur sehr schwer in heissem Alkohol; in Äther ist es so gut wie unlöslich, ebenso in Natronlauge. Mit Metallsalzen in alkoholischer Lösung bildet es keine Fällungen.

Zu derselben Verbindung gelangt man auch, wenn man auf Benzoylparaoxybenzaldehyd Schwefelammonium einwirken lässt. 1 g dieser Verbindung wurde in wenig Alkohol gelöst und mit 20 ccm alkoholischem Schwefelammonium versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich schon die charakteristischen Blättchen des Thiokörpers aus, die nach dem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt besassen.

Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Benzoylverbindung dieselben Farbenreaktionen wie der Dithiooxybenzaldehyd selbst.

Entschwefelung des Dithiobenzoyl-p-Oxybenzaldehydes.

Erhitzt man den Schwefelkörper (mit oder ohne Kupfer) nur kurze Zeit auf 220—250°, so erhält man eine braune kristallinische Masse, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol eine schwefelfreie Substanz vom

Schmelzpunkt 238° liefert, die mit dem von Kopp[1]) aus dem polymeren Thiobenzoylparaoxybenzaldehyd dargestellten p-p'Benzoyloxystilben identisch ist.

$$C_6H_5CO.OC_6H_4.CH=HC.C_6H_4O.OCC_6H_5.$$

Destilliert man dagegen den Thiokörper mit Kupferpulver, so erhält man ein festes Destillat, Schmelzpunkt 110°, von saurer Reaktion. Es hat sich dabei infolge der hohen Temperatur das entstandene Stilben jedenfalls unter Abspaltung von Benzoesäure zersetzt.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Anisolphenylketon.

Dithio-p-Methoxybenzophenon.

$$\begin{array}{c} CH_3OC_6H_4.CH.C_6H_5 \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ CH_3OC_6H_4.CH.C_6H_5 \end{array}$$

Je 2,5 g Anisylphenylketon wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 30 ccm alkohol. Schwefelammonium, das wie beim Paraoxybenzaldehyd bereitet war, versetzt. Nach 8—10 Tagen begannen sich bei Luftabschlus am Boden des Gefässes Kristalle abzuscheiden, die nach 3—4 Wochen abfiltriert, mit wenig Alkohol und hierauf mit Wasser vollständig ausgewaschen wurden. Ausbeute 2 g. Wendet man eine konzentriertere Lösung von Schwefelammonium

[1]) Ann. 277, 360.

an, so fällt nach einigen Tagen ein gelbes Harz aus und Bildung einer festen Substanz tritt erst auf Zugabe von etwas Wasser ein. Man kann dieses Verharzen leicht vermeiden, wenn man die Ansätze mit Alkohol verdünnt, wodurch ein ziemlich reines Rohprodukt in guter Ausbeute erhalten wird.

Analyse berechnet für:	Gefunden:				
$C_{28}H_{26}S_2O_2$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 73,37	73,21	73,17			
H = 5,68	5,68	5,60			
S = 13,97			13,61		
Mol.-Gew. 458				443	428

I. 0,1589 g Subst. gaben 0,4287 g CO_2 u. 0,0816 g H_2O
II. 0,1496 g „ „ 0,4023 g „ „ 0,0754 g „
III. 0,2244 g „ „ 0,2224 g $BaSO_4$
IV. 0,3721 g „ „ in 15,26 g Benzol eine Gefrierpunktserniedr. von 0,281°
V. 0,2720 g „ „ in 15,26 g Benzol eine Gefrierpunktserniedr. von 0,210°.

In den meisten organischen Solventien löst sich das Disulfid leicht auf, schwerer in heissem Äther und Alkohol, aus letzterem kristallisiert es in feinen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 135°. Gegen Jod verhält es sich indifferent, auch mit Blei- und Kupferacetat in alkoholischer Lösung tritt keine Reaktion ein, dagegen ruft es in ammoniak. Silberlösung sofort Dunkelfärbung hervor.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die bei stärkerem Erhitzen in Orange übergeht. Auf Zugabe von wenig verdünnter Salpetersäure zur Lösung in konzentrierter Schwefelsäure tritt beim Erwärmen Rosafärbung auf.

Beim Entschwefeln durch Destillieren mit Kupferpulver bildet sich ein gelbes, nicht erstarrendes Öl.

Beim Kochen mit Zinkstaub nnd Eisessig tritt Reduktion zum Merkaptan ein, während bei längerem Erwärmen Schwefelwasserstoff abgespalten wird.

Neben dem Disulfid entstehen noch andere Thioderivate; so konnte ich bei einem Ansatz ein bei 126° schmelzendes, schwefelhaltiges Produkt erhalten, dessen alkoholische Lösung deutlich saure Reaktion zeigte, was auf eine Zersetzung des angewandten Ketons hinweist.

Lebenslauf.

Ich, Anton Flucke, katholischer Konfession, bin am 1. Februar 1882 zu Bad Aibling geboren als Sohn des verstorbenen Obersekretärs Karl Flucke und dessen Gattin Katharina, geborene Harth.

Zu Landshut und Schweinfurt besuchte ich die Volksschule, an letzterem Orte auch das humanistische Gymnasium, das ich dort im Sommer 1901 absolvierte. Hierauf bezog ich die Universität Würzburg und widmete mich daselbst dem Studium der Naturwissenschaften und der Chemie.

Im Januar 1905 wurde ich Assistent am chemischen Institut dahier, welchen Posten ich bis April 1907 beibehielt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Beckenkamp, Boveri, Hantsch, Kraus, Manchot, Medicus, Pauly, Reitzenstein, Spemann, Tafel, Wien.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank.

Mündliches Examen: 5. Juni 1907.